

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Januar 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/008697 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D06H[DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).
NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06122

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juni 2002 (05.06.2002)(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 35 157.7 19. Juli 2001 (19.07.2001) DE(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

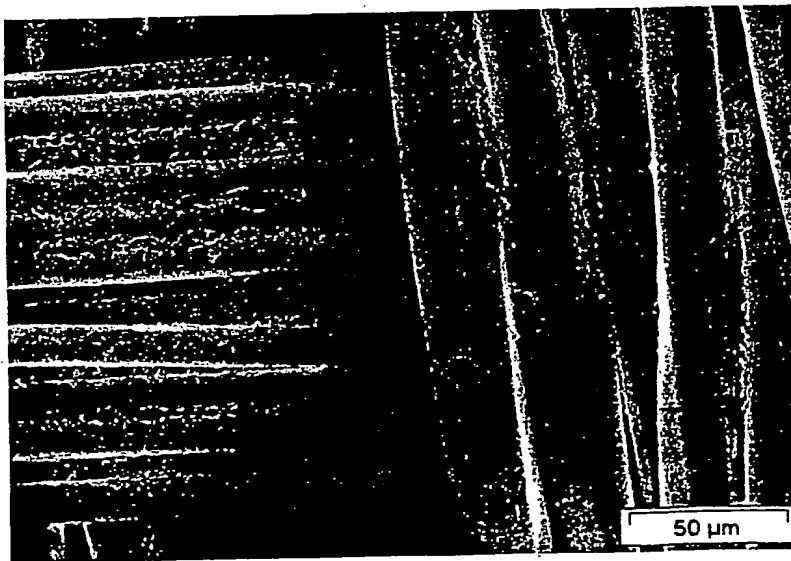
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OLES, Markus

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR APPLYING A SELF-CLEANING COATING TO TEXTILE MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER SELBSTREINIGENDEN BESCHICHTUNG AUF TEXTILIEN



(57) Abstract: The invention relates to a method by which means aerosils can be non-permanently applied to all textile materials and items of clothing using a normal chemical cleaning process. In standard current chemical cleaning processes, perchloroethylene, tetrachloroethylene or heavy naphtha are predominantly used. A hydrophobic aerosil can be suspended in said solvents. Advantageously, the solvents used are suitable for most items of clothing. When a small percentage of aerosil is added to said solvents/detergents and items of clothing are cleaned with said aerosil/solvent mixture, a non-permanent, dirt-repelling layer is directly applied during the chemical cleaning of the textile material.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindungsmeldung beschreibt ein Verfahren, mit dem nicht permanent auf alle Tex-

tilien und Kleidungsstücke Aerosile im normalen chemischen Reinigungsprozess aufgebracht werden können. Beim heute üblichen chemischen Reinigen werden überwiegend Perchlorethylen, Tetrachlorethylen oder Schwerbenzine verwendet. In diesen Lösungsmitteln kann ein hydrophobes Aerosil hervorragend suspendiert werden. Die verwendeten Lösungsmittel haben den Vorteil, dass sie für die meisten Kleidungsstücke geeignet sind. Setzt man diesen Lösemitteln/Waschmitteln einen geringen Prozentsatz von Aerosil zu und reinigt mit diesem Aerosil-Lösemittelgemisch die Kleidungsstücke, so wird direkt bei der chemischen Reinigung des Textils eine schmutzabweisende nicht permanente Schicht aufgetragen.

WO 03/008697 A2



DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

Veröffentlicht:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Verfahren zum Aufbringen einer selbstreinigenden Beschichtung auf Textilien

Gegenstand der vorliegenden Erfindungsmeldung ist ein Verfahren zum Aufbringen selbstreinigender Beschichtungen auf Textilien, wobei das Aufbringen bei der Durchführung
5 eines chemischen Reinigungsprozesses dem die Textilien unterzogen werden erfolgt.

Das Prinzip von selbstreinigenden Beschichtungen ist allgemein bekannt. Zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche muss die Oberfläche neben einer sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen. Eine geeignete Kombination aus Struktur
10 und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US-P 3,354,022).

Stand der Technik ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein
15 Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben wachsartigen Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist Erhebungen auf, die einige μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im
20 Wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben.

CH-PS-268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden
25 durch Öle und Harze auf Basis von Organosiliziumverbindungen auf der Oberfläche fixiert (Beispiele 1 bis 6).

EP 0 909 747 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer selbstreinigenden Oberfläche. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200 μm auf. Hergestellt
30 wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln und einem inerten Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendem Aushärten. Die

strukturbildenden Partikel werden also durch ein Hilfsmedium am Substrat fixiert.

WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und eine Höhe der Erhebung im Bereich von 0,1 bis 100 μm . Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen. Ein Lösen der Teilchen aus der Trägermatrix muss verhindert werden.

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im μm -Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US PS 5,599,489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreibt H. Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, S.168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung dargestellt wurde.

Das Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der Waal's Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotuspflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonacosan-10-ol oder Alkandiolen, wie Nonacosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergenzien zur Auflösung der Struktur führen.

Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der

detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguss oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt, die das Aufbringen von Partikeln auf eine Oberfläche nutzen (US 5 599 489).

- 5 In neuerer Zeit ist versucht worden selbstreinigende Oberflächen auch auf Textilien bereitzustellen. Es wurde gefunden, dass durch Aufbringen von Aerosilen auf Textilien selbstreinigende Oberflächen erzeugt werden können. Die Aerosile werden hierbei mit einem Lösungsmittel in die Polymermatrix der Textilfaser eingebunden.
- 10 In DE 101 18 348 werden Polymerfasern mit selbstreinigenden Oberflächen beschrieben, bei denen die selbstreinigende Oberfläche durch Einwirken eines Lösemittels, welches strukturbildende Partikel aufweist, Anlösen der Oberfläche der Polymerfasern durch das Lösemittel, Anheften der strukturbildenden Partikel an die angelöste Oberfläche und Entfernen des Lösemittels, erhalten wird. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß
- 15 beim Verarbeiten der Polymerfasern (Spinnen, Stricken etc.) die strukturbildenden Partikel und damit die Struktur, welche die selbstreinigende Oberfläche bewirkt, beschädigt werden können oder unter Umständen sogar ganz verloren gehen können und damit der Selbstreinigungseffekt ebenfalls verloren geht.
- 20 In DE 101 18 346 werden textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial A und einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Basismaterial A fest verbunden sind, beschrieben, die durch Behandlung des Basismaterials A
- 25 mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Basismaterials A fest verbunden werden, erhalten werden. Der Nachteil dieses Verfahrens beruht allerdings auf einer sehr aufwendigen Veredelung der Textiloberflächen. Bei diesem Prozess ist es nötig, dass das Lösungsmittel genau auf das Basismaterial der Textilien abgestimmt werden muß.
- 30 Bei Kleidungsstücken liegen in der Regel aber Mischgewebe vor, wodurch diese Abstimmung zusätzlich kompliziert wird. Bei ungenauer Abstimmung der Lösungsmittel kann es zur

Zerstörung von Teilen des Kleidungsstückes kommen. Eine Behandlung der textilen Oberflächen ist also vor dem Schneiden nötig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb ein Verfahren zur Herstellung von
5 selbstreinigenden Beschichtungen bzw. Oberflächen auf Textilien bereitzustellen, mit
welchem auch geschneiderte Textilien, die aus unterschiedlichen Materialien bestehen, auf
einfache Weise mit selbstreinigenden Oberflächen ausgestattet werden können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Zusatz von strukturbildenden Partikeln zu
10 Lösemitteln, die bei der chemischen Reinigung von Textilien eingesetzt werden, es möglich
ist, diese Textilien mit einer selbstreinigenden Beschichtung zu versehen. Durch Behandlung
der Textilien während des chemischen Reinigungsprozesses mit Partikeln und Lösemittel
konnte die gestellte Aufgabe gelöst werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels sind die
Partikeln mit den Textilien nicht permanent verbunden, ohne das Textilien aus Mischgewebe
15 zerstört wurden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren gemäß Anspruch 1 zur
chemischen Reinigung von Textilien mittels organischer Reinigungsmittel und Beschichtung
von Textilien mit einer schmutzabweisenden Beschichtung, welches dadurch gekennzeichnet
20 ist, dass die Reinigung und die Beschichtung der Textilien in einem Verfahrensschritt unter
Einsatz eines Reinigungsmittels, welches strukturbildende Partikel aufweist, durchgeführt
wird, wobei nach dem Entfernen des Reinigungsmittels eine nicht permanente, wasser- und
schmutzabweisende Schicht auf den Textilien verbleibt.

25 Ebenso sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Textilien gereinigt mittels organischer
Reinigungsmittel und mit einer schmutzabweisenden Beschichtung versehen nach einem
Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Schutzbeschichtung für Textilien,
30 erhältlich durch Reinigung und Beschichtung von Textilien in einem Verfahrensschritt unter
Einsatz eines Reinigungsmittels, welches strukturbildende Partikel suspendiert aufweist,

wobei nach dem Entfernen des Reinigungsmittels eine nicht permanente schmutzabweisende Schicht auf den Textilien verbleibt.

5 Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Reinigung und Beschichtung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich. Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorrad sport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Reinigung und Beschichtung technischen Textilien ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken und/oder Kabrio-Verdecken
10 und Arbeitskleidung.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren, mit dem nicht permanent auf alle Textilien und Kleidungsstücke Partikel so im normalen chemischen Reinigungsprozess aufgebracht werden können, daß eine schmutz- und wasserabweisende Schicht bzw.
15 Beschichtung entsteht.

Die Erfindung hat den Vorteil, daß auf einfache Art und Weise beim chemischen Reinigen unter Verwendung üblicher chemischer Reinigungsmittel Textilien mit einer schmutzabweisenden nicht permanenten Schicht ausgerüstet werden. Solche Textilien können
20 wesentlich länger verwendet werden als herkömmliche Textilien, da die erfindungsgemäß behandelten Textilien wesentlich langsamer verschmutzen.

Im Gegensatz zu Verfahren gemäß dem Stand der Technik ist die erfindungsgemäße Beschichtung mit einer schmutzabweisenden Schicht relativ schonend, da die Fasern der
25 Textilien nicht bzw. nur in sehr geringem Maße angegriffen werden. Die Beschichtungen können nicht nur auf Textilien aus künstlichem Material aufgebracht werden, sondern auf allen Materialien, die gegen das Reinigungsmittel, welches die strukturbildenden Partikel aufweist, beständig sind.

30 Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Beschichtung ist nicht permanent und eignet sich deshalb besonders gut als Schutzbeschichtung von Textilien. Solche

erfindungsgemäßen Schutzbeschichtungen schützen die Textilien, wie z. B. Neuware, beim Transport oder in den Verkaufsräumen vor Verschmutzung, sind aber problemlos z. B. durch Waschen mit waschaktiven Substanzen von den Textilien zu entfernen. Auf diese Weise kann vermieden werden, dass Neuware verschmutzt und damit wertlos bzw. unverkäuflich wird.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie seine Verwendung wird im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur chemischen Reinigung von Textilien mittels organischer Reinigungsmittel und Beschichtung von Textilien mit einer schmutzabweisenden Beschichtung, zeichnet sich dadurch aus, dass die Reinigung und die Beschichtung der Textilien in einem Verfahrensschritt unter Einsatz eines Reinigungsmittels, welches strukturbildende Partikel aufweist, durchgeführt wird, wobei nach dem Entfernen des Reinigungsmittels eine schmutzabweisende Schicht auf den Textilien verbleibt. Diese ist vorzugsweise nicht permanent mit den Textilien verbunden.

Der Verfahrensschritt der Reinigung und Beschichtung wird je nach Material, welches das zu reinigende Textil aufweist, bei angepassten Temperaturen durchgeführt. Gute Ergebnisse werden bei Raumtemperatur erzielt, aber auch die sonst üblicherweise verwendeten Temperaturen im chemischen Reinigungsprozess erzielen gute Ergebnisse.

Folgt der chemischen Reinigung eine naßchemische Nachbehandlung so ist es sinnvoll, die Reinigung mit einem Reinigungsmittel, welches strukturbildende Materialien aufweist, nach der naßchemischen Reinigung zu wiederholen, bzw. bei der ersten chemischen Reinigung ein Reinigungsmittel einzusetzen, welches keine Partikel aufweist, da die gebildete Schicht die Wirkung der naßchemischen Reinigung beeinträchtigen würde bzw. die Beschichtung selbst zerstört würde.

kein
Wasser!
30

Die strukturbildenden Partikel liegen in dem Reinigungsmittel vorzugsweise suspendiert vor. Als Reinigungsmittel werden vorzugsweise Lösemittel ausgewählt aus Perchlorethylen, Tetrachlorethylen, Trichlorethylen, Schwerbenzin oder Reinigungsbenzin eingesetzt. Das

Reinigungsmittel ist entweder universell für alle Materialien, die in den Textilien vorhanden sind, einsetzbar oder wird entsprechend der Verträglichkeit der Materialien, die in den Textilien vorhanden sind, gegenüber dem Reinigungsmittel ausgewählt.

- 5 Die Textilien können künstliche Materialien, ausgewählt aus Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen oder Polyalkylenterephthalaten, sowie deren Gemische oder Copolymere, natürliche Materialien, ausgewählt aus Baumwolle, Kapok, Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Haarkleidern von Tieren oder Seide oder Materialien mineralischen Ursprungs oder
- 10 Mischgewebe aus natürlichen und künstlichen Materialien aufweisen. Vorzugsweise weisen die Textilien Baumwolle, Seide, Polyamide und/oder Polyester auf.

Die Textilien können durch verschiedene Verfahren aus Fasern und/oder Garnen der oben genannten Materialien erzeugt werden. Zu diesen Verfahren zählen unter anderem:

- 15 Weben: Zu diesen Webwaren gehören Gewebe, Teppiche und Bobinets die durch ihre klassische Gewebebindung von Kett- u. Schussfäden charakterisiert sind.
- Wirken und Stricken: Hierbei entstehen Maschenwaren wie z. B. Pullover.
- Klöppeln: Hier entstehen die sogenannten Spitze.
- Nadeln: Hier entstehen Filze, Nadelfilz- und Nadelflorteppiche, die zusammen mit den
- 20 Vliesstoffen zu den Textilverbundstoffen zu rechnen sind.
- Nähen: Verbinden von Textilien aus gleichem oder unterschiedlichem Material zu größeren Textilien.

- Als Partikel können solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus
- 25 Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Besonders bevorzugt können die Partikel Silikate, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder pyrogene Silikate, Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE sein.

30

Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02

bis 100 μm , besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 μm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 μm aufweisen. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 – 100 μm zusammenlagern.

- 5 Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Solche Partikel weisen vorzugsweise zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren auf.

10

- Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Es können aber auch hydrophobierte Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten
15 Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie z. B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelte Partikel. Als Partikel eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Beispiel für hydrophobe Partikel sind z. B. das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Beispiele für durch eine Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließende
20 Temperung hydrophobierbare Partikel sind z. B. Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20.

- Mittels des genannten Verfahrens sind erfindungsgemäße Textilien, gereinigt mittels organischer Reinigungsmittel und mit einer schmutzabweisenden Beschichtung versehen,
25 erhältlich. Diese Textilien weisen eine Schutzbeschichtung für Textilien, erhältlich durch Reinigung und Beschichtung von Textilien in einem Verfahrensschritt unter Einsatz eines Reinigungsmittels, welches strukturbildende Partikel suspendiert aufweist, wobei nach dem Entfernen des Reinigungsmittels eine nicht permanente schmutzabweisende Schicht auf den Textilien verbleibt, auf. Die Schutzbeschichtung kann insbesondere zum Schutz von Textilien
30 beim Transport und in Verkaufsräumen vor Verschmutzung eingesetzt werden. Durch die erfindungsgemäße Schutzbeschichtung kann z. B. verhindert werden, daß bei

Bekleidungsgegenständen die Neuware in Kaufhäusern durch Transport oder Anprobe verschmutzen. Die Schutzbeschichtung ist durch Waschen mit Wasser, welches waschaktive Substanzen aufweist, einfach zu entfernen.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahrens kann zur Reinigung und Beschichtung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken und/oder Kabrio-Verdecke und
- 10 Arbeitsbekleidung verwendet werden. Ebenso kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung und Beschichtung von Teppichen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Dekor-Vorhängen und/oder Bühnen-Vorhängen verwendet werden.

An Hand der Figuren Fig. 1 bis 3 wird das erfindungsgemäße Verfahren und die

15 erfindungsgemäße Beschichtung näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Fig. 1 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Polyestergewebes. Fig. 2 zeigt eine Faser dieses nicht beschichteten Polyestergewebes. In Fig. 3 ist ebenfalls eine Faser des gleichen Gewebes dargestellt, wobei das Gewebe zuvor erfindungsgemäß behandelt

20 wurde. Fig. 4 zeigt wiederum das behandelte Gewebe. Deutlich sind die auf die Faser aufgetragenen Partikel zu erkennen.

Anwendungsbeispiel:

- 25 Textilgewebe aus Polyester wird für 15 Minuten unter ständigem Rühren der Lösung bzw. der Waschtrommel in Trichlorethylen getaucht. Dem Lösungsmittel (Trichlorethylen) sind 0,1 Gew.-% Aerosil R 8200 zugesetzt. Nach dem Abtrocknen des Lösemittels weisen die Oberflächen hervorragende schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften auf. Fig. 1 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nicht beschichteten Polyestergewebes.
- 30 In Fig. 4 ist das gleiche Gewebe nach einer Behandlung dargestellt. Auf den Bilder ist erkennbar, das auf dem Gewebe kleine Partikel abgelagert sind.

Die guten schmutzabweisenden Eigenschaften können auch am sehr kleinen Abrollwinkel eines Wassertropfens auf einen beschichteten Gewebe erkannt werden. Im Gegensatz zum nicht behandelten Gewebe rollt ein Wassertropfen schon bei einem Winkel von $2,1^\circ \pm 0,2^\circ$ selbständig von der Oberfläche ab. Beim unbehandelten Vergleichsgewebe ist ein Abrollen
5 des Wassertropfens nicht feststellbar, da das Gewebe durch den Tropfen benetzt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur chemischen Reinigung von Textilien mittels organischer Reinigungsmittel und Beschichtung von Textilien mit einer schmutz- und wasserabweisenden Beschichtung,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Reinigung und die Beschichtung der Textilien in einem Verfahrensschritt unter Einsatz eines Reinigungsmittels, welches strukturbildende Partikel aufweist, durchgeführt wird, wobei nach dem Entfernen des Reinigungsmittels eine nicht permanente schmutz- und wasserabweisende Schicht auf den Textilien verbleibt.
10
2. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel in dem Reinigungsmittel suspendiert sind.
15
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Textilien künstliche Materialien, ausgewählt aus Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polyestern,
20 Polyethersulfonen oder Polyalkylenterephthalaten sowie deren Gemische oder Copolymere, natürliche Materialien, ausgewählt aus Baumwolle, Kapok, Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Haarkleidern von Tieren oder Seide oder Materialien mineralischen Ursprungs oder Mischgewebe aus natürlichen und künstlichen Materialien aufweisen.
- 25 4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Reinigungsmittel zumindest ein Lösemittel ausgewählt aus Perchlorethylen, Trichlorethylen, Tetrachlorethylen oder den Schwerbenzinen eingesetzt wird.
- 30 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen, eingesetzt werden.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 30 µm aufweisen, eingesetzt werden.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,

10 dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt werden.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,

15 dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8,,

20 dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren, eingesetzt werden.

25 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

11. Verfahren nach Anspruch 10,

30 dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe

der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

- 5 12. Textilien gereinigt mittels organischer Reinigungsmittel und mit einer wasser- und schmutzabweisenden Beschichtung versehen nach einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 10 13. Schutzbeschichtung für Textilien, erhältlich durch Reinigung und Beschichtung von Textilien in einem Verfahrensschritt unter Einsatz eines Reinigungsmittels, welches strukturbildende Partikel suspendiert aufweist, wobei nach dem Entfernen des Reinigungsmittels eine nicht permanente schmutzabweisende Schicht auf den Textilien verbleibt.
- 15 14. Schutzbeschichtung gemäß Anspruch 13, erhältlich nach einem der Ansprüche 2 bis 11.
- 15 15. Schutzbeschichtung gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzbeschichtung zum Schutz von Textilien beim Transport und in Verkaufsräumen vor Verschmutzung eingesetzt wird.
- 20 16. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Reinigung und Beschichtung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorrad sport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich
- 25 sowie zur Reinigung und Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken oder Arbeitskleidung.
- 30 17. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Reinigung und Beschichtung von Teppichen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Dekor-Vorhängen und/oder Bühnen-Vorhängen.



Fig. 1

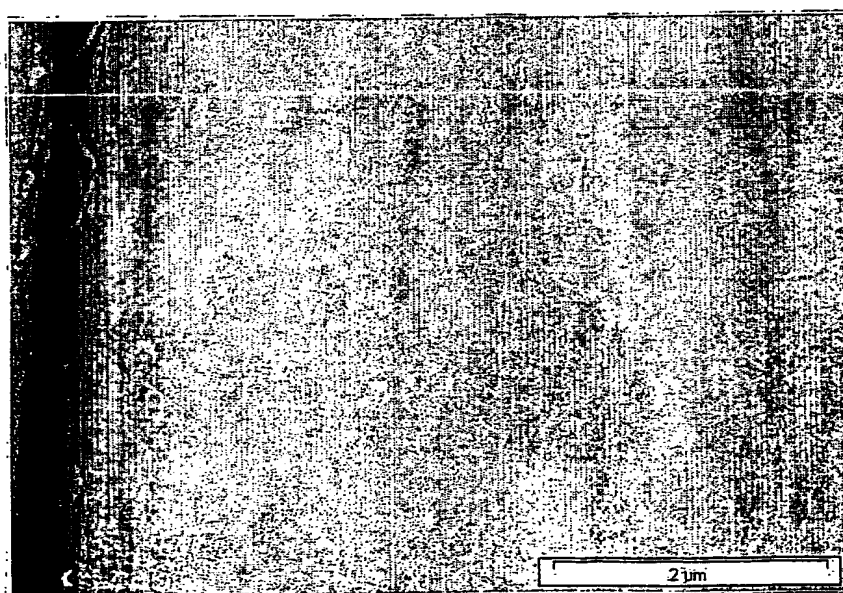


Fig. 2

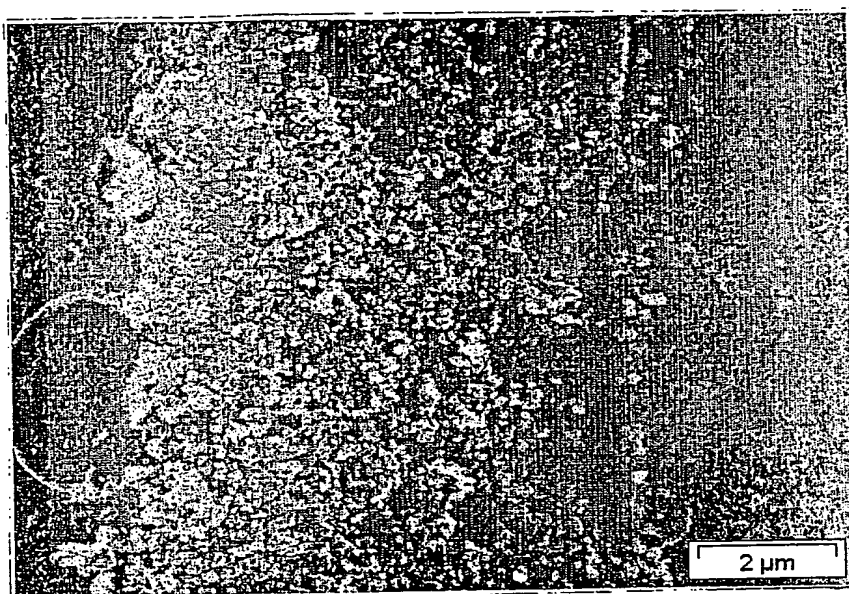


Fig. 3

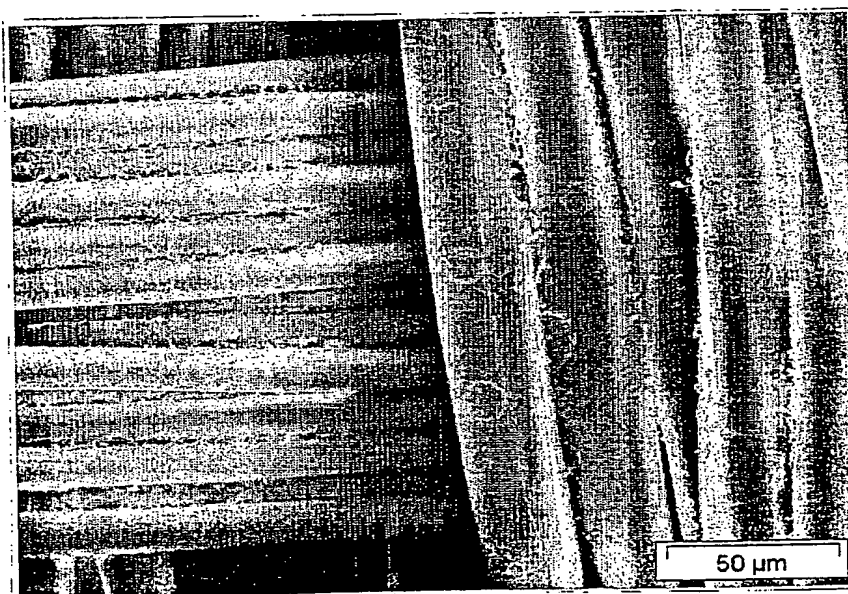


Fig. 4

This Page Blank (uspto)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Januar 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/008697 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: **D06L 1/04**,
D06M 11/79, C11D 11/00, B08B 17/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06122

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juni 2002 (05.06.2002)

(25) Erfindungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19. Juli 2001 (19.07.2001) DE

(71) Anmelder für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
der USA: CREA VIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder Anmelder (nur für US): OLES, Markus

[DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).
NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREA VIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

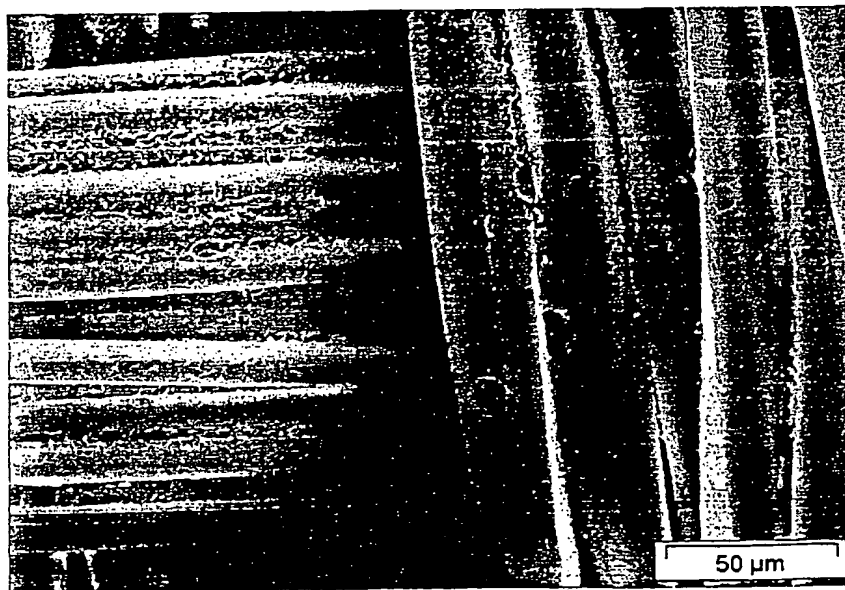
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR APPLYING A SELF-CLEANING COATING TO TEXTILE MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER SCHMUTZ- UND WASSERABWEISENDEN BESCHICH-
TUNG AUF TEXTILIEN



(57) Abstract: The invention relates to a method by which means aerosils can be non-permanently applied to all textile materials and items of clothing using a normal chemical cleaning process. In standard current chemical cleaning processes, perchloroethylene, tetrachloroethylene or heavy naphtha are predominantly used. A hydrophobic aerosil can be suspended in said solvents. Advantageously, the solvents used are suitable for most items of clothing. When a small percentage of aerosil is added to said solvents/detergents and items of clothing are cleaned with said aerosil/solvent mixture, a non-permanent, dirt-repelling layer is directly applied during the chemical cleaning of the textile material.

(57) Zusammenfassung: Die

vorliegende Erfindungsmeldung beschreibt ein Verfahren, mit dem nicht permanent auf alle Textilien und Kleidungsstücke Aerosile im normalen chemischen Reinigungsprozess aufgebracht werden können. Beim heute üblichen chemischen Reinigen werden überwiegend Perchlorethylen, Tetrachlorethylen oder Schwerbenzine verwendet. In diesen Lösungsmitteln kann ein hydrophobes Aerosil hervorragend suspendiert werden. Die verwendeten Lösungsmittel haben den Vorteil, dass sie für die meisten Kleidungsstücke geeignet sind. Setzt man diesen Lösemitteln/Waschmitteln einen geringen Prozentsatz von Aerosil zu und reinigt mit diesem Aerosil-Lösemittelgemisch die Kleidungsstücke, so wird direkt bei der chemischen Reinigung des Textils eine schmutzabweisende nicht permanente Schicht aufgetragen.

WO 03/008697 A3



TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

**(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:**

23. Oktober 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

/EP 02/06122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06L1/04 D06M11/79 C11D11/00 B08B17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06L D06M C11D B08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 382 097 A (ERBY WILLIAM A ET AL) 7 May 1968 (1968-05-07) examples 10-18	12-15
X	DE 16 19 158 A (OSIPOW L I ET AL.) 11 March 1971 (1971-03-11) page 7, line 6 -page 9, line 1 examples	12-15
X,P	WO 01 83873 A (MICELL TECHNOLOGIES INC ;DEYOUNG JAMES P (US); GEURIN STACY L (US)) 8 November 2001 (2001-11-08) page 2, line 20 -page 3, line 7 page 15, line 17 - line 22 examples	1-3,8, 10,12-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 2003

Date of mailing of the international search report

22/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2,
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fiocco, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/06122

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 843 388 A (HEURING V) 22 October 1974 (1974-10-22) column 2, line 1 - line 15 column 2, line 42 - line 45 -----	1-17
A	WO 96 18599 A (ALLIED SIGNAL INC) 20 June 1996 (1996-06-20) page 9, line 20 - line 30 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

T/EP 02/06122

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3382097	A	07-05-1968	DE 1469246 A1 FR 1451593 A GB 1119351 A	25-09-1969 07-01-1966 10-07-1968
DE 1619158	A	11-03-1971	BE 687564 A DE 1619158 A1 GB 1159124 A LU 52071 A NL 6613944 A	01-03-1967 11-03-1971 23-07-1969 29-11-1966 04-04-1968
WO 0183873	A	08-11-2001	AU 5547801 A WO 0183873 A1	12-11-2001 08-11-2001
US 3843388	A	22-10-1974	NONE	
WO 9618599	A	20-06-1996	US 5610128 A AT 184869 T DE 69512436 D1 DE 69512436 T2 EP 0797565 A1 ES 2139254 T3 WO 9618599 A1	11-03-1997 15-10-1999 28-10-1999 04-05-2000 01-10-1997 01-02-2000 20-06-1996

INTERNATIONAL RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06122

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06L D06M C11D B08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 382 097 A (ERBY WILLIAM A ET AL) 7. Mai 1968 (1968-05-07) Beispiele 10-18 ---	12-15
X	DE 16 19 158 A (OSIPOW L I ET AL.) 11. März 1971 (1971-03-11) Seite 7, Zeile 6 -Seite 9, Zeile 1 Beispiele ---	12-15
X,P	WO 01 83873 A (MICELL TECHNOLOGIES INC ;DEYOUNG JAMES P (US); GEURIN STACY L (US)) 8. November 2001 (2001-11-08) Seite 2, Zeile 20 -Seite 3, Zeile 7 Seite 15, Zeile 17 - Zeile 22 Beispiele ---	1-3,8, 10,12-17
	--- -/--	

X

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Revollmächtigter Bediensteter

Fiocco, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

FCT/EP 02/06122

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 843 388 A (HEURING V) 22. Oktober 1974 (1974-10-22) Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 15 Spalte 2, Zeile 42 - Zeile 45 -----	1-17
A	WO 96 18599 A (ALLIED SIGNAL INC) 20. Juni 1996 (1996-06-20) Seite 9, Zeile 20 - Zeile 30 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06122

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3382097 A	07-05-1968	DE 1469246 A1 FR 1451593 A GB 1119351 A	25-09-1969 07-01-1966 10-07-1968
DE 1619158 A	11-03-1971	BE 687564 A DE 1619158 A1 GB 1159124 A LU 52071 A NL 6613944 A	01-03-1967 11-03-1971 23-07-1969 29-11-1966 04-04-1968
WO 0183873 A	08-11-2001	AU 5547801 A WO 0183873 A1	12-11-2001 08-11-2001
US 3843388 A	22-10-1974	KEINE	
WO 9618599 A	20-06-1996	US 5610128 A AT 184869 T DE 69512436 D1 DE 69512436 T2 EP 0797565 A1 ES 2139254 T3 WO 9618599 A1	11-03-1997 15-10-1999 28-10-1999 04-05-2000 01-10-1997 01-02-2000 20-06-1996